

0006418797

WPI ACC NO: 1993-220714/199328

Water repellent emulsion compsn. - contains surface treated colloidal silica particles, non-polar organic solvent, surfactants and water

Patent Assignee: IDEMITSU KOSAN CO LTD (IDEK); IDEMITSU PETROCHEM CO (IDEM)

Inventor: KAIJOU A; UMIGAMI A

Patent Family (4 patents, 6 countries)

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update
EP 550915	A1	19930714	EP 1992122162	A	19921231	199328 B
JP 5279657	A	19931026	JP 19923210	A	19920110	199347 E
JP 5295354	A	19931109	JP 199279625	A	19920401	199349 E
US 5431852	A	19950711	US 1992997606	A	19921228	199533 E

Priority Applications (no., kind, date): JP 19923210 A 19920110; JP 199279625 A 19920401

#### Alerting Abstract EP A1

A water-repellent emulsion compsn. contains as essential components, colloidal silica particles which are surface-treated with a silylating agent; a nonpolar organic solvent; a cationic surfactant; one or both of a fluorine-contg. surfactant and a silicone-contg. surfactant; and water. Prodn. of the above water-repellent compsn. comprises, adding a nonpolar organic solvent, a cationic surfactant and a silylating agent to a water-dispersed silica colloid to prepare an emulsion soln. dehydrating the emulsion soln. and then contg. the emulsion soln. to prepare a hydrophobic silica soln. and adding and mixing it at least one or both of a fluorine-contg. surfactant and a silicone-contg. surfactant to/with the hydrophobic silica sol. soln. and then adding water to the resultant mixt. to form an emulsion. A water-repellent emulsion compsn. contains as essential components, colloidal silica particles which are surface-treated with a silylating agent; a cationic surfactant; a low-viscosity oil; and a silicone-contg. surfactant; and water. Prodn. of the above water-repellent compsn. comprises: adding a nonpolar solvent, a cationic surfactant and a silylating agent to a water-dispersed silica colloid to prepare a first emulsion soln. azeotropically dehydrating the first emulsion soln. of dispersed silica sol. in the nonpolar organic solvent; adding a low-viscosity oil, a silicone-contg. surfactant and water to the soln. of dispersed silica sol. in the nonpolar organic solvent to prepare a second emulsion soln.; and distilling off the nonpolar organic solvent contd. in the second emulsion soln..

USE/ADVANTAGE - These emulsions are excellent in dispersion stability, water repellency and barrier properties against water absorption. They are suitable as aq. dispersion water repellents

#### Equivalent Alerting Abstract US A

A water-repellent emulsion compsn. consists of colloidal silica particles which are surface-treated with a silylating agent, a non-polar organic solvent, a cationic surfactant, one or both of non-ionic silicone-contg. surfactant and a nonionic silicone-contg. surfactant, water and opt. a higher alcohol.

USE - Used for preventing deterioration of concrete.

ADVANTAGE - Excellent dispersion stability, water repellency and barrier properties.

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-279657

(43)公開日 平成5年(1993)10月26日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 3/18	1 0 4	8318-4H		
C 0 1 B 33/149		7038-4G		
E 0 4 B 1/64	Z			

審査請求 未請求 請求項の数5(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-3210

(22)出願日 平成4年(1992)1月10日

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72)発明者 海上 暁

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株

式会社内

(74)代理人 弁理士 中村 静男 (外2名)

(54)【発明の名称】 撥水性エマルジョン組成物およびその製造方法

(57)【要約】

【目的】分散安定性が高く、かつ撥水性および防水性が向上した水分散系の撥水性エマルジョン組成物およびその製造方法を提供する。

【構成】撥水性エマルジョン組成物は、シリル化剤により表面処理されたコロイドシリカ粒子、非極性有機溶剤、カチオン系界面活性剤、フッ素系および／またはシリコーン系界面活性剤、および水を必須成分として含有する。また、撥水性エマルジョン組成物の製造方法は、水分散シリカコロイドに非極性有機溶剤、カチオン系界面活性剤、およびシリル化剤を加えてエマルジョン溶液を得る工程と、前記エマルジョン溶液中に含まれる水を脱水した後に濃縮して疎水化シリカゾル溶液を得る工程と、前記疎水化シリカゾル溶液にフッ素系および／またはシリコーン系界面活性剤を少なくとも加えて混合した後に水を加えてエマルジョン化する工程とを含む。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリル化剤により表面処理されたコロイドシリカ粒子、非極性有機溶剤、カチオン系界面活性剤、フッ素系および／またはシリコン系界面活性剤、および水を必須成分として含有することを特徴とする撥水性エマルジョン組成物。

【請求項2】 必須成分の含量を100wt%としたときの各必須成分の含有量がコロイドシリカ粒子0.1～30wt%、非極性有機溶剤1～40wt%、カチオン系界面活性剤0.001～1wt%、フッ素系および／またはシリコン系界面活性剤0.01～0.5wt%、水20wt%以上であることを特徴とする請求項1に記載の撥水性エマルジョン組成物。

【請求項3】 任意成分として0.1～5wt%の高級アルコールを少なくとも含有する請求項1または請求項2に記載の撥水性エマルジョン組成物。

【請求項4】 水分散シリカコロイドに非極性有機溶剤、カチオン系界面活性剤、およびシリル化剤を加えてエマルジョン溶液を得る工程と、前記エマルジョン溶液中に含まれる水を脱水した後に濃縮して疎水化シリカゾル溶液を得る工程と、前記疎水化シリカゾル溶液にフッ素系および／またはシリコン系界面活性剤を少なくとも加えて混合した後に水を加えてエマルジョン化する工程とを含むことを特徴とする、撥水性エマルジョン組成物の製造方法。

【請求項5】 フッ素系および／またはシリコン系界面活性剤の他に高級アルコールを加える、請求項4に記載の撥水性エマルジョン組成物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は撥水性エマルジョン組成物およびその製造方法に係り、特に水分散系撥水剤として好適な撥水性エマルジョン組成物およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、コンクリート構造物の劣化が社会問題となり、これを契機として、劣化の主な原因である外部からの水の侵入を遮断するための撥水剤が種々開発されている。このような用途の撥水剤としては、現在、溶剤系撥水剤と水分散系撥水剤とが開発されているが、溶剤系撥水剤には引火性が高いという問題点や、毒性が高く作業環境や自然環境への悪影響が強いなどの問題点がある。このため、引火性や毒性の低い水分散系撥水剤への需要が高まってきている。

【0003】このような利点を有する水分散系撥水剤は、撥水性物質が水系分散媒中に分散された撥水性エマルジョンであり、例えば、撥水性物質であるアルキルアルコキシシランを分散媒である水中に非イオン性乳化剤の存在下でエマルジョン化させて得られたもの（特開昭62-197369号公報）が知られている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、アルキルアルコキシシランは加水分解性が高く、水中で安定に存在させるためには多量の乳化剤を必要とすることから、高い分散安定性を有する水分散系撥水剤を得ようとすると多量の乳化剤により撥水性が低下するという難点があった。

【0005】したがって本発明の目的は、分散安定性が高く、かつ撥水性および防水性が向上した水分散系の撥水性エマルジョン組成物およびその製造方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発明の撥水性エマルジョン組成物は、シリル化剤により表面処理されたコロイドシリカ粒子、非極性有機溶剤、カチオン系界面活性剤、フッ素系および／またはシリコン系界面活性剤、および水を必須成分として含有することを特徴とするものである。

【0007】また、上記目的を達成する本発明の撥水性エマルジョン組成物の製造方法は、水分散シリカコロイドに非極性有機溶剤、カチオン系界面活性剤、およびシリル化剤を加えてエマルジョン溶液を得る工程と、前記エマルジョン溶液中に含まれる水を脱水した後に濃縮して疎水化シリカゾル溶液を得る工程と、前記疎水化シリカゾル溶液にフッ素系および／またはシリコン系界面活性剤を少なくとも加えて混合した後に水を加えてエマルジョン化する工程とを含むことを特徴とするものである。

【0008】以下、本発明について詳細に説明する。まず本発明の撥水性エマルジョン組成物について説明すると、このエマルジョン組成物は、前述したようにシリル化剤により表面処理されたコロイドシリカ粒子、非極性有機溶剤、カチオン系界面活性剤、フッ素系および／またはシリコン系界面活性剤、および水を必須成分として含有する。これらの必須成分の具体例および好ましい含有量は、それぞれ下記①～⑤に示す通りである。

【0009】①シリル化剤により表面処理されたコロイドシリカ粒子

コロイドシリカ粒子は、これに撥水性を付与するためにシリル化剤により表面処理されている必要がある。表面処理前のコロイドシリカ粒子自体に特別な制限はなく、例えば水ガラスを用いた酸分解電解透析法、解膠法、イオン交換法、珪酸エチルを用いた加水分解法などの方法により得られるコロイドシリカ粒子を用いることができる。

【0010】一方、撥水性付与成分であるシリル化剤の種類も特に限定されるものではなく、具体例としてはアルキル置換ハロシラン類（オクタデシルトリクロロシラン、オクタデシルメチルジクロロシラン、オクタデシルジメチルクロロシランなど）、アルキル置換アルコキシ

シラン類（オクタデシルトリメトキシシラン、オクタデシルメチルジメトキシシラン、オクタデシルジメチルメトキシシランなど）、およびアルキル置換シラザン類（ヘキサメチルジシラザンなど）などや、これらを加水分解して得られるヒドロキシシラン類などが挙げられる。

【0011】シリル化剤により表面処理されたコロイドシリカ粒子の含有量は、本発明の撥水性エマルジョン組成物に占める必須成分の含量を100wt%としたときに、0.1～30wt%の範囲内にあることが好ましい。その理由は、0.1wt%未満では十分な撥水性を有する撥水性エマルジョン組成物が得られず、一方、30wt%を超えると得られる撥水性エマルジョン組成物が高価になるからである。表面処理されたコロイドシリカ粒子の含有量は、1～20wt%の範囲内が特に好ましい。

#### 【0012】②非極性有機溶剤

非極性有機溶剤の種類も特に限定されるものではない。具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメンなどの芳香族炭化水素系溶剤、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、デカリンなどの脂環炭化水素系溶剤、ペンタン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素系溶剤、ミネラルスピリットなどの工業ガソリン、灯油などの石油系溶剤、石油化学系溶剤、あるいは上記溶剤の混合物などが挙げられる。例えばベンゼンとトルエンの混合物の如く、2種以上の同一系溶剤をブレンドしたものでもよい。

【0013】非極性有機溶剤の含有量は、本発明の撥水性エマルジョン組成物に占める必須成分の含量を100wt%としたときに、1～40wt%の範囲内にあることが好ましい。その理由は、1wt%未満では得られる撥水性エマルジョン組成物の分散安定性が悪くなり、一方、40wt%を超えると得られた撥水性エマルジョン組成物を塗布する際の作業環境の悪化をまねき、特に屋内塗装への利用が困難になるからである。特に好ましくは、5～20wt%の範囲内である。

#### 【0014】③カチオン系界面活性剤

カチオン系界面活性剤の具体例としては、アルキルアミン塩、ポリアミン脂肪酸誘導体、アミノアルコール脂肪酸誘導体、アルキル四級アンモニウム塩（アルキルトリメチルアンモニウム塩など）、環式四級アンモニウム塩（アルキルピリジニウム塩など）、水酸基を有する四級アンモニウム塩、エーテル結合を有する四級アンモニウム塩、アミド結合を有する四級アンモニウム塩などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0015】カチオン系界面活性剤の含有量は、本発明の撥水性エマルジョン組成物に占める必須成分の含量を100wt%としたときに、0.001～1wt%の範囲内にあることが好ましい。その理由は、このカチオン系界面活性剤は、撥水性エマルジョン組成物を製造するうえで必要な成分であり、最終濃度が0.001wt%未満と

なる使用量では目的とする撥水性エマルジョン組成物を製造することができず、また、使用量の最終濃度が1wt%を超えると得られる撥水性エマルジョン組成物の撥水性が低下し過ぎるからである。特に好ましくは、0.01～0.5wt%の範囲内である。

#### 【0016】④フッ素系および／またはシリコン系界面活性剤

フッ素系界面活性剤としては、フッ素原子を含有し、界面活性能を有する任意の有機化合物が用いられる。このフッ素系界面活性剤としては、例えばフッ素化アルキル基含有ポリアルキレンオキサイド化合物などが挙げられ、その具体例としては、FC-170C、FC-430、FC-431（以上、住友3M社製）などのノニオン系界面活性剤が挙げられる。

【0017】また、シリコン系界面活性剤としては、珪素原子を含有し、界面活性能を有する任意の有機化合物が用いられる。このシリコン系界面活性剤としては、例えばポリアルキレン変性ポリジメチルシロキサン化合物などが挙げられ、その具体例としては、TSF4440、TEA4300（以上、東芝シリコン社製）や、PS071、PS072、PS073、PS074（以上、チッソ社製）などのノニオン系界面活性剤が挙げられる。

【0018】フッ素系および／またはシリコン系界面活性剤の含有量は、本発明の撥水性エマルジョン組成物に占める必須成分の含量を100wt%としたときに、両者の含量が0.01～0.5wt%の範囲内にあることが好ましい。その理由は、0.01wt%未満では分散安定性に優れた撥水性エマルジョン組成物が得られず、一方、0.5wt%を超えると、得られた撥水性エマルジョン組成物を塗布したとき塗布面に界面活性剤が残って塗りむらができるからである。特に好ましくは、0.1～0.5wt%の範囲内である。

#### 【0019】⑤水

水としては水道水、イオン交換水、蒸留水などが用いられるが、これらに限定されるものではない。水の含有量は、本発明の撥水性エマルジョン組成物に占める必須成分の含量を100wt%としたときに、20wt%以上であることが好ましい。その理由は、20wt%未満では得られる撥水性エマルジョン組成物の分散安定性が悪くなる他、得られた撥水性エマルジョン組成物を塗布する際の作業環境の悪化をまねくからである。特に好ましくは60wt%以上である。

【0020】本発明の撥水性エマルジョン組成物は、上述した5種類の必須成分とともに任意成分を含有していてもよい。任意成分の具体例としては、2-ベンタノール、3-ベンタノール、n-ヘキサノール、n-ヘプタノール、n-オクタノールなどの高級アルコールが挙げられる。この任意成分である高級アルコールは、エマルジョンの安定性を更に向上させるために有用である。任

意成分である高級アルコールの含有量は、組成物全体中での割合で0.1～5wt%の範囲内が好ましい。その理由は、0.1wt%未満では高級アルコールを含有させたことによる効果がほとんど発現せず、一方、5wt%を超えて含有させると、得られる撥水性エマルジョン組成物がアルコール臭くなるからである。特に好ましくは、1～5wt%の範囲内である。

【0021】前述した5成分を必須成分として含有し、上述した任意成分を必要に応じて含有する本発明の撥水性エマルジョン組成物は、表面がシリル化されたコロイドシリカ粒子を含有し、かつフッ素系および／またはシリコーン系界面活性剤によりエマルジョン化されているため、分散安定性が高く、かつ撥水性および防水性に優れている。

【0022】このような利点を有する本発明の撥水性エマルジョン組成物は、これに限定されるものではないが、水分散シリカコロイドに非極性有機溶剤、カチオン系界面活性剤、およびシリル化剤を加えてエマルジョン溶液を得る工程（以下、第1の工程という）と、前記エマルジョン溶液中に含まれる水を脱水した後に濃縮して疎水化シリカゾル溶液を得る工程（以下、第2の工程という）と、前記疎水化シリカゾル溶液にフッ素系および／またはシリコーン系界面活性剤を少なくとも加えて混合した後に水を加えてエマルジョン化する工程（以下、第3の工程という）とを含むことを特徴とする本発明の方法によって製造することができる。

【0023】上記第1の工程で用いる水分散シリカコロイドに特別の限定はなく、例えば水ガラスを用いた酸分解電解透析法、解膠法、イオン交換法、ケイ酸エチルを用いた加水分解法などの方法により得られたもののいずれをも好適に用いることができる。水分散シリカコロイド中のシリカ濃度は1～50wt%の範囲内であることが好ましい。その理由は、水分散シリカコロイド中の水は後述する第2の工程ででき得る限り共沸脱水する必要があるが、シリカ濃度が1wt%未満では、水分散シリカコロイド中の水の量が多くなり、その結果、水を共沸脱水するのに必要な非極性有機溶剤の使用量が多量になるからであり、一方、50wt%を超えるとシリカコロイドの安定性が悪くなるからである。特に好ましいシリカ濃度は20～50wt%である。

【0024】水分散シリカコロイドに加えらるる非極性有機溶剤の種類は特に限定されるものでなく、具体例としては、先に説明した本発明の撥水性エマルジョン組成物において例示した各種非極性有機溶剤が挙げられるが、これらに限定されるものではない。非極性有機溶剤の添加量は、水分散シリカコロイド中の水1gに対して3～30gの範囲内であることが好ましい。添加量が3g未満では、水分散シリカコロイド中の水を後述する第2の工程で十分に共沸脱水することができず、一方、添加量が30gを超えると、後述する第2の工程での濃縮

に長時間を要することになるからである。特に好ましい添加量は、5～10gである。

【0025】また、第1の工程で用いるカチオン系界面活性剤の種類も特に限定されるものではなく、具体例としては、先に説明した本発明の撥水性エマルジョン組成物において例示した各種カチオン系界面活性剤が挙げられるが、これらに限定されるものではない。カチオン系界面活性剤は、水分散シリカコロイド中で負に帯電しているコロイドシリカ粒子をカチオン系界面活性剤で取り囲むことにより、コロイドシリカ粒子の凝集を防止するために用いられ、これによりpHを酸性側にしなくても分散安定性を保つことができる。

【0026】カチオン系界面活性剤は、水分散シリカコロイド中のシリカ1gに対して0.001～10gの範囲内で添加するのが好ましい。その理由は、添加量が0.001g未満では、後述する第2の工程での共沸脱水時にエマルジョンが分離してしまい、一方、添加量が10gを超えると、最終的に得られる撥水性エマルジョン組成物の撥水性が低下し過ぎるからである。添加量は、0.005～2gの範囲内がより好ましく、0.01～0.5gの範囲内が特に好ましい。

【0027】上述した水分散シリカコロイド、非極性有機溶剤、およびカチオン系界面活性剤とともに第1の工程で用いられるシリル化剤の種類も特に限定されるものではなく、具体例としては、先に説明した本発明の撥水性エマルジョン組成物において例示した各種シリル化剤が挙げられるが、これらに限定されるものではない。シリル化剤は、水分散シリカコロイド中のシリカ1gに対して0.1～10gの範囲内で添加するのが好ましい。その理由は、添加量が0.1g未満では、十分な撥水性を有する撥水性エマルジョン組成物を得ることができず、一方、添加量が10gを超えると、シリル化剤が高価であることから、製造コストの上昇をまねくからである。添加量は、0.5～1gの範囲内であるのが特に好ましい。

【0028】第1の工程では、水分散シリカコロイドに非極性有機溶媒、カチオン系界面活性剤およびシリル化剤を加えた後にエマルジョン化を行って、エマルジョン溶液を得る。このエマルジョン化は、例えば、ホモジナイザーなどを用いる高速攪拌により行なうことができる。

【0029】本発明の方法では、上述のようにしてエマルジョン溶液を得た後、このエマルジョン溶液中に含まれる水を脱水し、濃縮して疎水化シリカゾル溶液を得る第2の工程を行う。脱水は、例えば通常の共沸脱水蒸留により行うことができ、共沸脱水時間は通常0.1～5時間である。また、濃縮も常法により行うことができ、具体的な手法としてはエバポレーターなどを用いた減圧濃縮法が挙げられるが、これに限定されるものではない。脱水後に濃縮を行うことにより、最終的に得られる

撥水性エマルジョン組成物中の非極性溶剤量が低減するため、非極性溶剤の使用に起因する作業環境や自然環境への悪影響を低減させることができる。

【0030】本発明の方法においては、上述の第1の工程および第2の工程を実施する過程で、コロイドシリカ粒子の表面の水酸基（-OH）がシリル化剤と反応して撥水性の基が形成されて、疎水化シリカゾル溶液が得られる。

【0031】本発明の方法では、このようにして得られた疎水化シリカゾル溶液にフッ素系および／またはシリコン系界面活性剤を少なくとも加えて混合し、水を加えてエマルジョン化する第3の工程を行う。

【0032】第3の工程で用いるフッ素系および／またはシリコン系界面活性剤の種類は特に限定されるものでなく、具体例としては、先に説明した本発明の撥水性エマルジョン組成物において例示した各種フッ素系および／またはシリコン系界面活性剤が挙げられるが、これらに限定されるものではない。フッ素系および／またはシリコン系界面活性剤は、最終的に得られる撥水性エマルジョン組成物中のコロイドシリカ粒子（シリル化剤により表面処理されたもの）、非極性有機溶剤、カチオン系界面活性剤、フッ素系および／またはシリコン系界面活性剤、および水の含量を100wt%としたときに、その割合が0.01～0.5wt%の範囲内となるように添加するのが好ましい。その理由は、0.01wt%未満では、分散安定性に優れた撥水性エマルジョン組成物が得られず、一方、0.5wt%を超えると、得られた撥水性エマルジョン組成物を塗布したとき塗布面に界面活性剤が残って塗布むらができるからである。添加量は、0.1～0.5wt%であるのが特に好ましい。

【0033】上述したフッ素系および／またはシリコン系界面活性剤と疎水化シリカゾル溶液との混合は、常法により行うことができ、具体的な手法としては攪拌機による攪拌混合が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0034】第3の工程では、上述の混合後、得られた混合物に水を加えてエマルジョン化する。ここで用いる水としては、水道水、イオン交換水、蒸留水などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。水は、最終的に得られる撥水性エマルジョン組成物中のコロイドシリカ粒子（シリル化剤により表面処理されたもの）、非極性有機溶剤、カチオン系界面活性剤、フッ素系および

＊び／またはシリコン系界面活性剤、および水の含量を100wt%としたときに、その割合が20wt%以上となるように添加するのが好ましい。その理由は、20wt%未満では、得られる撥水性エマルジョン組成物の分散安定性が悪くなる他、得られた撥水性エマルジョン組成物を塗布する際の作業環境の悪化をまねくからである。水の添加量は、60wt%以上が特に好ましい。水を加えた後のエマルジョン化は、例えば、ホモジナイザーなどを用いる高速攪拌により行なうことができる。このエマルジョン化により、目的とする撥水性エマルジョン組成物が得られる。

【0035】なお、本発明の方法においては、第3の工程において、任意成分を添加することができる。この任意成分としては、先に説明した本発明の撥水性エマルジョン組成物において例示した各種の高級アルコールが挙げられる。第3の工程において、任意成分として高級アルコールを加えることにより、分散安定性が一段と向上した撥水性エマルジョン組成物を得ることができる。

【0036】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

実施例1

市販の水分散シリカコロイド〔商品名：S-20L、触媒化成（株）製、シリカ濃度20wt%〕50gに非極性有機溶剤（トルエン）400g、市販のカチオン系界面活性剤（商品名：コータミンD86P、花王社製、界面活性剤濃度20%）2gおよびシリル化剤（オクタデシルトリメトキシシラン）7.5gを加え、ホモジナイザーで10分間攪拌混合して、エマルジョン溶液を調製した。このエマルジョン溶液を攪拌機、冷却器、蒸留装置付きの1リットルの三口フラスコに入れ、連続攪拌下で蒸気温度を見ながら約1時間共沸脱水蒸留を行なった。蒸気温度がトルエンの沸点（110.6℃）になった時点で蒸留を止め、内容物を500ccのナス型フラスコに移し替えてエバポレータで60gにまで濃縮して、疎水化シリカゾル溶液を得た。

【0037】この疎水化シリカゾル溶液にフッ素系界面活性剤（商品名：FC-430、住友3M社製）0.6gを加えて攪拌混合した後、523gのイオン交換水を加えてホモジナイザーで10分間攪拌混合して、撥水性エマルジョン組成物を得た。得られた撥水性エマルジョン組成物の組成は、以下のとおりであった。

【0038】

シリル化剤により表面処理されたコロイドシリカ粒子	3.0wt%
非極性有機溶剤（トルエン）	7.0wt%
カチオン系界面活性剤	0.3wt%
フッ素系界面活性剤	0.1wt%
イオン交換水	89.6wt%

【0039】実施例2

実施例1と同様にして疎水化シリカゾル溶液を得、この疎水化シリカゾル溶液に必須成分であるフッ素系界面活

性剤（商品名：FC-430、住友3M社製）0.6gと任意成分である高級アルコール（3-ペンタノール）20gとを加えて攪拌混合した後、503gのイオン交

換水を加えてホモジナイザーで10分間攪拌混合して、\*ルジョン組成物の組成は、以下のとおりであった。  
撥水性エマルジョン組成物を得た。得られた撥水性エマ\* 【0040】

シリル化剤により表面処理されたコロイドシリカ粒子	3.0wt%
非極性有機溶剤（トルエン）	7.0wt%
カチオン系界面活性剤	0.3wt%
フッ素系界面活性剤	0.1wt%
イオン交換水	86.2wt%
高級アルコール（3-ペンタノール）	3.4wt%

#### 【0041】実施例3

実施例1と同様にして疎水化シリカゾル溶液を得、この\* 10 て、撥水性エマルジョン組成物を得た。得られた撥水性  
疎水化シリカゾル溶液に必須成分であるシリコーン系界\* エマルジョン組成物の組成は、以下のとおりであった。  
面活性剤（商品名：TSF4440、東芝シリコーン社 【0042】

製）1.8gを加えて攪拌混合した後、522gのイオ※

シリル化剤により表面処理されたコロイドシリカ粒子	3.0wt%
非極性有機溶剤（トルエン）	7.0wt%
カチオン系界面活性剤	0.3wt%
シリコーン系界面活性剤	0.3wt%
イオン交換水	89.4wt%

#### 【0043】撥水性試験

実施例1で得られた撥水性エマルジョン組成物をJIS 20  
1-3モルタル板（70×70×20mm）に1g塗布  
し、1日常温で乾燥した後、この上にスポイトで1滴  
（0.03cc）の水を垂らし、写真撮影法により接触角  
を測定した。また、実施例2～実施例3で得られた各撥  
水性エマルジョン組成物についても同様にして接触角を  
測定した。さらに、比較として市販水性エマルジョン溶  
液（外観：純白色液体、高級アルコキシシラン含量：4  
0%、分散媒：水、pH：6～8、粘度：10cP未  
満、比重：0.95）についても同様にして接触角を測★

★定した。これらの測定結果を表1に示す。

#### 【0044】透水試験

実施例1～実施例3で得られた各撥水性エマルジョン組  
成物の2gをフレキ板（100×100×6mm）に塗布  
し、JISA 6910に基づいて透水試験を行っ  
た。さらに、比較として前記の市販水性エマルジョン溶  
液についても同様にして透水試験を行った。これらの測  
定結果も表1に示す。

【0045】

【表1】

表1

撥水性エマルジョン組成物	接触角（°）	透水率（ml/日）
実施例1のもの	90	0.25
実施例2のもの	90	0.3
実施例3のもの	90	0.35
比較のもの	60	2.6

【0046】表1から明らかなように、実施例1～実施  
例3で得られた各撥水性エマルジョン組成物の接触角は  
90°であり、これらの値は比較のために挙げた市販の  
ものの接触角よりも極めて大きな値であった。このこと  
から、各実施例で得られた撥水性エマルジョン組成物  
は、いずれも撥水性に優れていることがわかる。また、  
実施例1～実施例3で得られた各撥水性エマルジョン組  
成物の透水率は0.25～0.35ml/日であり、これ  
らの値は比較のために挙げた市販のものの透水率よりも  
極めて小さな値であった。このことから、各実施例で得  
られた撥水性エマルジョン組成物は、いずれも防水性に  
優れていることがわかる。

#### 【0047】分散安定性試験

40 実施例1～実施例3で得られた撥水性エマルジョン組成  
物を100ccのサンプル瓶に入れ、常温で30日間静置  
して、エマルジョンの分離の有無を確認した。この結  
果、いずれの実施例で得られた撥水性エマルジョン組  
成物においても分離は全く認められず、分散安定性に優れ  
ていることが確認された。

【0048】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、  
分散安定性が高く、かつ撥水性および防水性が向上した  
水分散系の撥水性エマルジョン組成物およびその製造方  
50 法が提供された。